第28卷 第2期 2016年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.2 Mar. 2016

经验交流

热带海洋出水铁炮的保护研究

包春磊[1] 贾世杰[1] 李 剑[1] 符 燕[1] 李国清[2]
1. 海南省博物馆 海口 570203；
2. 泉州海外交通史博物馆 泉州 362000

摘要:利用X射线荧光仪、X射线衍射仪等对海南省博物馆收藏的七门明清时期铁炮的锈蚀产物的成分和物相组成进行分析，使用离子测量仪对脱盐过程中铁炮浸泡液中Cl^-浓度进行检测。根据分析结果，对7门铁炮进行了清洗除锈、脱盐除氯、加固、缓释、封护及做旧等保护修复处理。结果表明，对7门古铁炮的保护修复取得了良好效果。

关键词:热带海洋 出水铁炮 锈层研究 保护修复
中图分类号:TG174 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2016)02-0189-04

1 前言

海南岛濒临南海，地处热带、亚热带区域，是中国重要的海运基地和海防前线，在海上丝绸之路上占有不可或缺的一席之地。海口古称海口浦，是海南政治、经济、文化、交通中心，明代，筑城设防，称海口所城；清代，在海港修炮台，置海口水师营，巩固海防设施。近年来，由于海南部分临海港改造，陆续出水了不少铁炮，仅海南省博物馆就收存了7门大大小小的铁炮，大都为明清时期所铸。海洋中的铁器文物遭受着严重的海水腐蚀。海水是一种含有多种盐类近中性的电解质溶液，盐类组分中大部分是NaCl，海水腐蚀特征与Cl^-的存在密切相关。海里出水的铁器含有大量的致使铁器腐蚀的Cl^-，活泼的Cl^-与Fe会迅速结合生成铁盐，铁盐吸收环境的水分子进一步发生水解生成稳定的碱式盐，从而促进腐蚀反应快速进行。海洋出水的铁器腐蚀一般比陆地出土的铁器更严重，Fe在海水中腐蚀的速度是在土中的5倍，是在空气中的10倍[1]。在温湿度高的热带南海地区，腐蚀现象更为严重。

本工作利用X射线荧光分析 (XRF) 及X射线衍射分析 (XRD)，以馆藏7门南海出水明清时期铁炮为例，对其锈层进行了化学组成分析和物相鉴定，根据分析结果，对这批铁炮进行了保护修复处理，为热带海洋出水铁器的保护修复处理提供依据。

定稿日期:2015-05-14
作者简介:包春磊，男，1979年生，博士，副研究员
通讯作者:包春磊，E-mail:chunleibao2002@163.com，研究方向为文物保护
DOI:10.11903/1002.6495.2015.105

2 器物形态及腐蚀特征

这批铁炮出水时间比较长，最早在1995年发掘，而南海区域温度较高，空气湿度大，经过水下和大气中的腐蚀，多数器物已经腐蚀严重，锈迹斑斑，表面普遍都有结合紧密的黏土层和颗粒粗大的锈体，成分复杂、结构疏松，锈体疏松体积膨胀或脆裂成片块状，外形上也有不同程度的变形，有些轻轻一碰即掉下大块的锈蚀块，各种锈蚀成分相互掺杂，难以辨认 (图1)。表1为7门大炮的病害特征5号铁炮接近后座部位有铭文及花纹图案，铭文部分刻有“嘉庆十四年……”字样，具有较高历史价值。

3 腐蚀层的分析

对7门铁炮的铁锈层进行XRF和XRD分析[2]，结果可知出水铁炮铁锈的主要成分是α-FeOOH (针铁矿)、β-FeOOH或$Fe^{3+}O(OH,Cl)$(四方纤铁矿)、γ-FeOOH(纤铁矿)、Fe_3O_4(磁铁矿) 和菱铁矿 (Siderite，$FeCO_3$)(表2)。在同一锈蚀产物中几种成分复杂共存，尤其α、β、γ 3种不同构相的FeOOH同时存在，存在有害锈γ-FeOOH，含Cl的腐蚀产物主要为四方纤铁矿 (β-FeOOH或$Fe^{3+}O(OH,Cl)$)。由表2可以看




图1 7门铁炮的保存状态

表1 7门铁炮形态及腐蚀特征

编号	炮身长 cm	炮口外径 cm	炮口内径 cm	出水地点	腐蚀特征	取样检测部位/代码
1#	300	35	10.3	1996年7月于新港码头约7 m深处水中打捞	全身均有斑状锈蚀，锈蚀严重部位出现块状剥落	后座处锈蚀物/T1
2#	235	25	11	1998年5月海口新雷港务公司于新港码头打捞	通体遭到锈蚀，锈蚀严重部位出现块状剥落	提耳处凝结物/T2-1 炮口处锈蚀物/T2-2
3#	235	25	11	1998年5月海口新雷港务公司于新港码头打捞	通体遭到锈蚀，局部锈块剥落	炮口处锈蚀物/T3-1 后座尾部凝结物/T3-2
4#	170	15	10	1998年5月海口新雷港务公司于新港码头打捞	通体遭到锈蚀，局部锈块剥落	炮口处锈蚀物/T4
5#	197	25	9	1995年5月于文昌清澜港疏浚航道时约7 m深处水中打捞	有铭文，通体遭到锈蚀，局部锈块剥落	炮口处锈蚀物/T5
6#	146	10.1	8.5	1995年1月于新港油库码头附近疏浚航道时于约7 m深处水中打捞	全身均有斑状锈蚀	后座尾部锈蚀物/T6
7#	278	20 (已脱落5 cm厚的矿化物)	内腔锈蚀物堵满	地点不详	通体严重锈蚀，有多处裂纹，铁锈成片层状剥落，有开裂趋势，曾以铁丝捆裹；表面包裹有白色凝结物	中间部位中间层锈蚀/T7-1 中间部位最内层锈蚀/T7-2 中间部位最外层锈蚀/T7-3

表2 7门铁炮锈层的物相组成

(质量分数 / %)

代码	SiO_2	$K(AlSi_3O_8)$	Fe_3O_4	γ-FeOOH	β-FeOOH	α-FeOOH	S	$FeCO_3$
T1	---	---	19	5	30	45	---	---
T2-1	63	20	3	---	1	12	---	---
T2-2	---	---	36	6	9	48	---	---
T3-1	---	---	46	10	9	35	---	---
T3-2	38	---	5	---	2	36	20	---
T4	---	---	39	13	5	43	---	---
T5	---	---	26	15	5	47	---	7
T6	---	---	44	14	5	37	---	---
T7-1	---	---	25	10	38	27	---	---
T7-2	---	---	37	6	36	22	---	---
T7-3	---	---	41	13	21	25	---	---
Average content*			34.8	10.2	17.6	36.6		

出，有害锈γ-FeOOH以及β-FeOOH的含量都很高，如不及时清除，将会加速铁器的进一步腐蚀，造成不可挽回的后果。

4 铁炮的保护修复

4.1 清洗除锈

铁器的腐蚀产物中的有害锈蚀物具有一定的蓄

水功能,在酸性、碱性和一定湿度条件下将继续使铁器腐蚀,通过吸水作用使水分子深入内部,发生化学腐蚀和电化学腐蚀;这种作用循环不断,最终导致铁器彻底毁坏[3]。所以在实际工作中,一般都要除去铁器上的疏松锈层。

对于只有表面轻度腐蚀的铁炮,用铲子或凿子去除表面附着的泥沙,用细钢刷刷去表面疏松的锈层,最后用电动角磨机配以细钢丝刷适度打磨。对于腐蚀程度较重的铁炮,先用锤子或凿子轻轻敲去较疏松的锈层,而一些较紧密的薄锈层,用电动角磨机打磨。由于沉没于海洋淤泥中,炮膛中会藏有泥沙混杂的锈蚀物,先使用长柄刀具对炮膛内污垢杂物进行人工清除,然后用0.3%六偏磷酸钠灌入膛内浸泡1~2 d,再用长柄刀具剔除污垢物,用去离子水清洗;必要时,用高压水枪对膛内污垢进行冲洗。

4.2 脱盐去氯

从海里打捞出水的铁器文物中含有大量的致使铁器腐蚀的Cl^-,由于Cl^-半径小,所以它的穿透能力和电负性都很强,易与Fe的阳离子发生反应形成可溶盐,使文物表面不能形成致密的保护膜,从而使得局部腐蚀继续进行[4];并且由其形成的疏松的腐蚀产物具有一定的蓄水作用,在酸性或碱性和一定湿度条件下铁器的腐蚀会周而复始地进行下去,因此脱氯处理是阻止铁器文物继续发生腐蚀的重要保障。

从这批铁炮的形体、腐蚀情况、处理时影响和实际操作条件考虑,对铁器文物的脱盐去氯的各种方法进行分析,拟对该批铁炮采用碱性溶液浸泡处理办法进行脱盐去氯。7门铁炮腐蚀情况各不相同,尤其7号铁炮是从海底发掘打捞上来,其含盐最高,因此专门制作PVC水槽将铁炮单独隔开进行处理。碱液配方为:2.5%氢氧化钠,0.2%六偏磷酸钠及0.3%十二烷基苯磺酸,加去离子水浸泡。在浸泡过程中,铁炮表面一些残存积垢会软化,应及时洗刷去除。碱液浸泡换洗时间开始一周一次,以后根据Cl^-浓度变化情况进行换液。刚开始7门铁炮的Cl^-浓度很高,随着脱盐过程的延长,浓度越来越低,1 a后,其Cl^-浓度基本低于50 mg/L。脱盐过程基本结束,下一步,将对其进行后续保护处理。

4.3 加固修补

铁器文物由于长时间的腐蚀,有些本来脆弱的部位会产生裂隙甚至断裂。如7号铁炮腐蚀最为严重,其炮口处已经出现断裂残缺现象,为了保持器物的原貌、完整性以及防止器物开裂部分继续扩大,我们对器物采取了加固修复措施。根据炮口处的腐蚀脆弱程度,分别选用改性环氧树脂、聚丙烯酸酯类树脂进行加固修补。对器物上裂缝,采用原器物上无害锈粉末灌入裂缝,然后用环氧树脂溶液进行滴渗修补加固;对铁器上残缺部位,用聚丙烯酸醋溶液和无害铁锈调成糊状,按铁器原形修补起来,并进行滴渗加固。

4.4 缓释处理

出水腐蚀铁器虽然经过除锈、脱氯等有害成分的处理,但是由于铁本身的腐蚀活泼性及结构的不均匀性,在大气中总还会有腐蚀的趋势。为了隔绝大气中腐蚀性气体、温度、湿度的变化对铁器可能带来的腐蚀破坏,还必须在铁器表面作保护性的缓释处理。选用5%~8%单宁酸,5%~8%磷酸,30%乙醇及58%水配置成缓释液,先在铁炮局部进行涂刷实验,若色泽适中,再用刷子大面积对铁炮进行缓释处理;一般隔24 h后再刷涂一遍,最后刷涂时配方中不加磷酸。

4.5 封护处理

铁质文物保护的最后步骤是进行表面封护,封护的目的主要有两个[5]:一是减少缓蚀剂的挥发,使其长期发挥作用;二是使铁器与环境隔绝,避免环境介质对铁器的腐蚀。

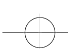
由于铁炮数量多、体积大,室内无法进行存放,考虑到放置室外要经受风雨、温湿度的变化影响,我们选用氟碳涂料作为封护材料。氟碳涂料具有良好的耐候性、抗腐蚀性,对铁质文物有优异的封护效果,封护有效期长,可以用于室外铁质文物的长期保护,作为文物封护材料在我国已经得到了一些应用[6]。选用的氟碳涂料分为底漆和面漆,底漆配方为:底漆∶固化剂∶稀释剂=4∶2∶1;面漆配方为:面漆∶固化剂∶稀释剂=16∶2.5∶11.5。用压缩机和喷枪对铁炮进行喷涂,每隔24 h喷涂一次,使其覆盖均匀。

4.6 做旧

经过氟碳涂料封护后的铁炮表面有光泽感,为尽量保持原貌,要对铁器进行做旧处理。在涂层表干大约3 h之后,使用氧化铁黄粉末涂抹扑粉在炮身表面,用柔软的棉布进行擦刷,使其表面覆盖一层氧化铁黄粉末,呈现消光效果。7 d后涂层已经完全干燥,可以放置室外进行观展,但注意炮口应密封以免雨水灌入。

5 结论

(1) 7门海洋出水铁炮的锈层成分经检测分析主要为磁铁矿 (Fe_3O_4)、针铁矿 (α-FeOOH)、四方纤铁矿 (β-FeOOH或$Fe^{3+}O(OH,Cl)$)、纤铁矿 (γ-FeOOH)。其中的纤铁矿 (γ-FeOOH) 对铁炮破坏作用巨大,在铁



质文物中属于有害锈。

(2) 7门铁炮含Cl的腐蚀产物四方纤铁矿含量均比内陆和内陆近海高，因此脱盐处理经过1 a多的时间才完成。

(3) 这批铁炮经过初期的除锈、脱氯工作后，对其进行了缓释、加固、封护及做旧等工作，取得了良好的效果。目前，这7门经过保护修复过的大炮以新的面貌呈现在人们面前，为南海海防历史提供了重要实物证据。

参考文献

[1] Cornet J R B. Corrosion in Archaeology- In Scientific Methods in Medieval Archaeology [M]. Berkeley: University of California Press, 1970

[2] 包春磊. 海南省博物馆馆藏出水古铁炮腐蚀产物分析 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(1): 83

[3] 李艳萍. 铁器文物除锈技术的现状及进展 [A]. 全国第十届考古与文物保护化学学术研讨会 [C]. 北京, 2008

[4] 岳丽杰, 许淳淳. 铁器文物的脱氯技术 [A]. 文物保护与修复纪实-第八届全国考古与文物保护 (化学) 学术会议论文集 [C]. 北京, 2004

[5] 王菊琳, 刘俊超, 铁付德. 铁质文物封护剂的性能及应用效果综述 [J]. 昆明理工大学学报 (理工版), 2006, 31: 42

[6] 李国清. 有机氟材料在文物保护上的应用 [A]. 中国材料研讨会会议论文集 [C]. 北京, 2002

